

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

**OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MICROEMULSIONADOS BASE
DIESEL**

AUTORES:

Katherine Carrilho de Oliveira¹, Antonio Eduardo Morais Soares², Tereza Neuma de Castro Dantas³

INSTITUIÇÃO:

^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
³ Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, Universidade Federal
do Rio Grande do Norte

OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MICROEMULSIONADOS BASE DIESEL

Abstract

The increase in the consumption of fossil fuels, associated with the increase in the fleet of vehicles over the last years, has contributed to the increase in the atmospheric pollutants emissions from the burning of fuels such as gasoline and diesel oil. In view of this scenario, the study and development of new fuels that can reduce the emission of pollutants without losing the firing efficiency and its essential characteristics (viscosity, specific mass, flash point, among others) are shown relevant. Microemulsified fuels emerge as an alternative by formulating a cleaner and more efficient burning fuel that can generate benefits for society and the environment. This paper discusses the study of microemulsified water in oil (W/O) systems, aiming at obtaining and analyzing ternary and pseudoternary diagrams using surfactants: RENEX 18, RENEX 60, RENEX 95, ALKONAT 20, ALKONAT 60, ALKONAT 90 and SDS. From the obtained results it was possible to compare the different types of surfactants and to carry out a study of the ethoxylation degree and structural difference of the surfactants tails influences on the W/O microemulsion region. In a second stage, it was selected the surfactant that presented a more expressive microemulsion region and new diagrams were made using ethanol and butanol as cosurfactants using diesel/biodiesel mixture as oily phase. From the selection of the best microemulsion points were performed analysis of appearance, color, ASTM color, specific mass, flash point, total sulfur, distillation, oxidation stability and microemulsion stability. The microemulsion formed by 20% of butanol/ALKONAT 60 (1/1), 75% of diesel + biodiesel (B10) and 5% of water presented adequate characteristics for storage, transport and commercialization, based on N ° 30 ANP resolution.

Introdução

O uso dos combustíveis fósseis está em ascensão, tanto em decorrência do aumento da frota de veículos em todo o mundo, quanto do avanço tecnológico que possibilitou chegar a novas fontes de exploração, como o Pré-Sal no Brasil e a retomada nos Estados Unidos da indústria de óleo de xisto que tornou o país autossuficiente em petróleo.

De acordo com Silva (2010), os derivados de petróleo mais conhecidos são: o gás liquefeito (GLP ou gás de cozinha), a gasolina, a nafta, o óleo diesel, o querosene de aviação (QAV) e o de iluminação, o óleo combustível, o asfalto, o lubrificante, o combustível marítimo, os solventes, as parafinas e o coque de petróleo. Entre estes o óleo diesel apresenta destaque por ser empregado em quase todos os setores, tanto na geração de eletricidade em indústrias e edifícios (geradores), quanto no setor agropecuário e de transporte (onde é mais utilizado), sendo, portanto, de extrema importância para o desenvolvimento econômico servindo até mesmo como indicador deste parâmetro, pois está ligado de forma direta com a demanda energética do setor rodoviário necessária para suprir toda a população.

As projeções realizadas pela ANP em 2017 mostram que as vendas de diesel deverão alcançar um aumento total de 35,2% ao longo dos próximos 8 anos. O valor é bem maior que a expansão geral do mercado de combustíveis que deverá chegar a 20% de crescimento até 2026.

A minimização da emissão de poluentes gerados devido à queima de combustíveis fósseis é uma necessidade prioritária, tanto do ponto de vista econômico quanto do ambiental e social. Conforme aponta a resolução nº 214 de 2012, da ONU, a fumaça emitida pelos veículos automotores movidos a diesel é potencialmente cancerígena e, conseqüentemente, prejudicial para a saúde humana e para o meio ambiente (ARRUDA JÚNIOR, 2014).

Uma forma alternativa utilizada para a minimização destes efeitos poluidores do diesel é a sua mistura com biodiesel. Atualmente no Brasil existe a obrigatoriedade da adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel comum comercializado, aprovado pelo Conselho Nacional de Política Energética. Pesquisadores também vêm desenvolvendo estudos a respeito da aditivização dos combustíveis a fim de proporcionar melhorias em propriedades como viscosidade, volatilidade, poder calorífico, entre outras, e reduzir as emissões de poluentes (BRASIL, 2018).

O tipo de aditivização mais estudado é a aditivização com formação de microemulsão, que são sistemas termodinamicamente estáveis, compostos por dois fluidos imiscíveis, geralmente óleo e água, estabilizados com moléculas de tensoativo, em combinação ou não com um cotensoativo, que pode ser um álcool de cadeia curta. O sistema em questão apresenta alta estabilidade e baixa tensão interfacial formando uma única fase macroscopicamente homogênea (SILVA et al., 2019).

Alguns trabalhos demonstraram que a adição de água no diesel na forma de microemulsão tem causado redução de cerca de 50% nas emissões de NO_x, além das emissões de CO_x, hidrocarbonetos não queimados e fuligem. Isso ocorre devido a melhor queima do combustível microemulsionado e devido à redução da temperatura dos gases de exaustão (TESFA et al., 2012; FERNANDES, 2011; ABU-ZAID, 2004).

Neste contexto, o presente trabalho visa à formulação e análise de propriedades de um combustível microemulsionado base diesel/biodiesel aditivado com água e tensoativos.

Metodologia

Foram escolhidos tensoativos não iônicos que possibilitassem uma boa análise da influência do grau de etoxilação sobre os diagramas, a fim de gerar uma ampla discussão sobre o assunto. Dessa forma, os dois tensoativos selecionados apresentavam regiões polares bastante distintas (RENEX e ALKONAT), uma vez que o RENEX apresenta um anel benzênico enquanto o ALKONAT não, e apresentam-se em diversos graus de etoxilação, tornando possível uma discussão sobre a influência da região hidrofílica e da etoxilação nos sistemas microemulsionados.

Os sistemas foram inicialmente compostos por diesel sem adição de biodiesel, água e o tensoativo não iônico. Em seguida, com o sistema que apresentou o melhor resultado foram adicionados 10% de biodiesel ao diesel (B10), cotensoativos (butanol ou etanol) na proporção cotensoativo/tensoativo igual a 1/1 e uma mistura do tensoativo não iônico com o tensoativo iônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e o cotensoativo em proporção 1/1/1.

Os diagramas ternários e pseudoternários foram obtidos através da escolha de 10 pontos no binário óleo-tensoativo, em cada diagrama, sendo estes em intervalos de 10%, partindo-se de 10% de tensoativo até 100% de tensoativo, e titulando-os com a fase aquosa. A titulação foi realizada usando agitação mecânica após a adição de cada gota de água, a fim de proporcionar a mistura e homogeneização do meio, seguida de uma centrifugação das soluções observando a ocorrência, ou não, de mudança no sistema.

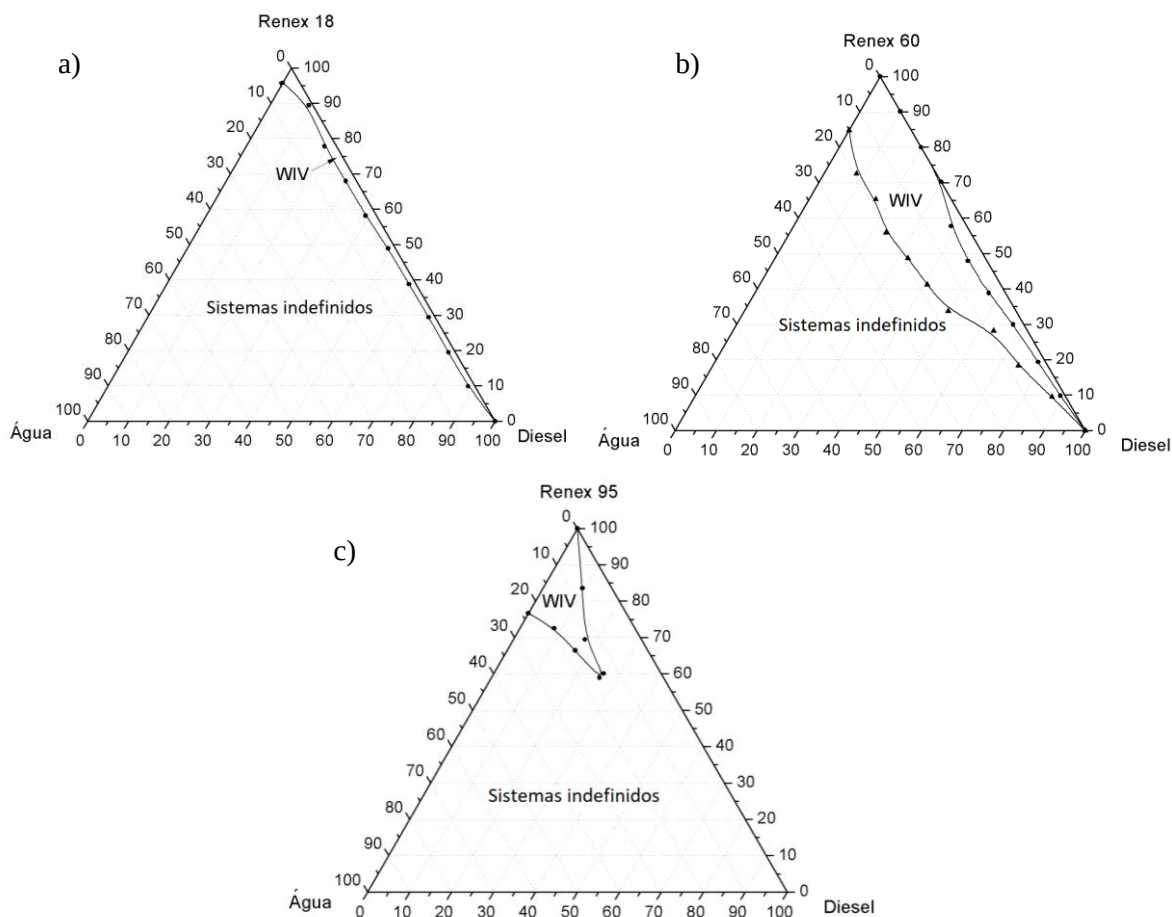
A titulação era feita até o ponto de turbidez do sistema, que após ser centrifugado separava-se em duas fases, tornando o sistema classificável de acordo com a classificação de Winsor. Seguindo a classificação de Winsor são delimitadas as transições WIV → região bifásica (sistemas indefinidos), analisada visualmente após agitação e centrifugação.

Após a obtenção e análise dos diagramas foram escolhidos pontos de microemulsão água em óleo (A/O) para a realização das análises físico-químicas. Todas as análises físico-químicas foram realizadas pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da UFRN. Foram realizadas análises de estabilidade oxidativa, pH, aspecto, teor de enxofre, curva de destilação atmosférica, ponto de fulgor, massa específica e cor, e foram feitas de acordo com as normas estabelecidas pela resolução da ANP N° 50, de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013 e complementadas pela resolução da ANP N° 30, DE 23.06.2016 - DOU 24.06.2016 que trata sobre parâmetros necessários para caracterização de óleo diesel BX a B30.

Resultados e Discussão

Para estudar a influência do grau de etoxilação dos tensoativos RENEXn na região de microemulsão rica em diesel, foram obtidos os diagramas mostrados na Figura 1. Nos diagramas, as regiões denominadas “WIV” correspondem às regiões de microemulsão, e as regiões intituladas de “Sistemas indefinidos” representam tudo aquilo que não é microemulsão, podendo apresentar duas ou mais fases.

Figura 1. Diagramas de fases ternários, para os sistemas: diesel, água e (a) RENEX 18, (b) RENEX 60, (c) RENEX 95.

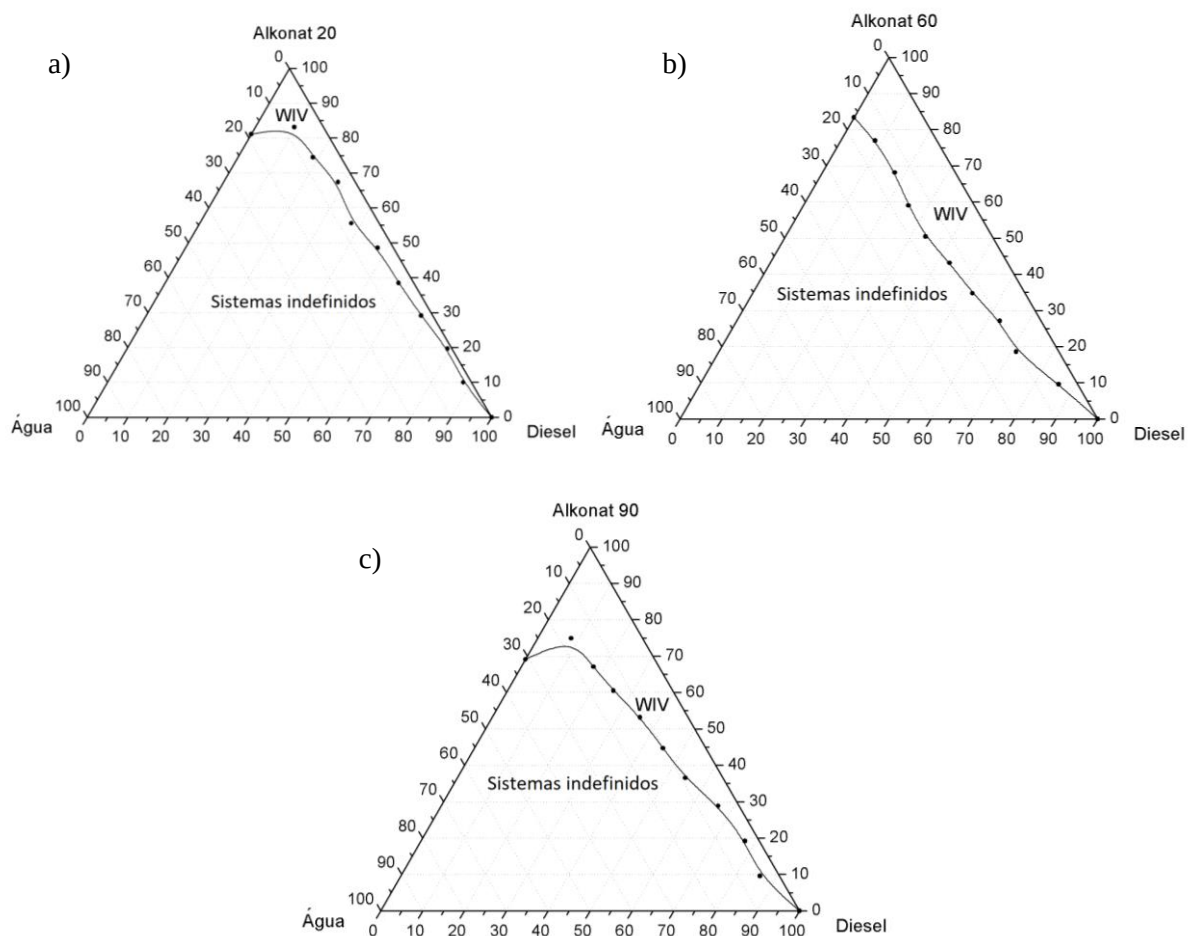


Fonte: Autor.

Realizando uma análise da Figura 1, verifica-se a influência do grau de etoxilação nas regiões de microemulsão. Observa-se a ocorrência de um aumento na região de WIV associado ao acréscimo do grau de etoxilação do tensoativo de 18 para 60. Essa mudança ocorreu devido o RENEX 18 possuir baixa solubilidade na fase polar, proporcionando baixa dissociação de água na microemulsão, o que gerou uma região pequena de microemulsão. O aumento do grau de etoxilação de 18 para 60 provoca um aumento do caráter polar do tensoativo, consequentemente, favorecendo a solubilização da água pelo sistema, induzindo a um aumento na região de microemulsão. Observa-se ainda a ocorrência de uma redução na região de microemulsão associada ao aumento do grau de etoxilação de 60 para 95. O decréscimo se deu devido o aumento do grau de etoxilação que diminuiu a afinidade do tensoativo com o diesel, em decorrência da grande perda do caráter apolar, desfavorecendo a formação da microemulsão A/O. Fica evidente este acontecimento ao se analisar a Figura 1 (c), onde nota-se que a microemulsão foi formada apenas na região do diagrama que apresenta a maior mistura entre tensoativo e água em decorrência do caráter polar do RENEX 95.

Utilizando-se o tensoativos ALKONATn foram obtidos os diagramas ternários apresentados na Figura 2.

Figura 2. Diagramas de fases ternários, para os sistemas: diesel, água e (a) ALKONAT 20, (b) ALKONAT 60, (c) ALKONAT 90.



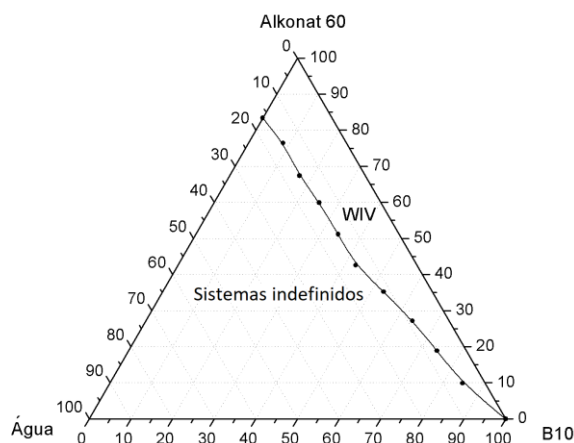
Fonte: Autor.

Assim como ocorreu com os RENEXn pode-se observar o aumento na região de WIV (objetivo deste trabalho) proporcionado pela elevação do grau de etoxilação dos tensoativos ALKONATn de 20 para 60. Este comportamento ocorre devido ao aumento no BHL destes tensoativos, associado ao aumento do grau de etoxilação. O acréscimo do BHL aumenta a capacidade do tensoativo solubilizar água, proporcionando ampliação na região de microemulsão. Também se verificou uma diminuição na formação de microemulsão na região rica em óleo quando o grau de etoxilação foi de 60 para 90, devido a menor afinidade do tensoativo com o diesel (fase apolar).

A partir da observação dos diagramas ternários mostrados anteriormente ficou evidente que o grau de etoxilação de 60 foi o que apresentou melhores resultados em relação à região rica em óleo (região de interesse). Além disso, entre os dois tensoativos o ALKONAT apresentou a maior área de WIV, devido ao menor impedimento estérico, uma vez que este não apresenta anel aromático na sua região hidrofílica, o que facilita a sua interação com as moléculas de água. Diante do que foi explicado e pelo fato do ALKONAT ser um tensoativo ambientalmente mais correto em relação ao RENEX, por não apresentar anel aromático, o ALKONAT 60 foi escolhido como o melhor tensoativo e foi usado nos demais sistemas.

Para observar a mudança causada no sistema pelo acréscimo de triglicerídeos (triésteres de glicerina) no meio, foi realizada a aditivação do diesel com biodiesel, formando o diesel B10, uma mistura na qual o diesel possui 10% do seu volume total composto por biodiesel. A Figura 3 mostra o diagrama ternário obtido com o B10.

Figura 3. Diagrama ternário ALKONAT 60 - B10 - água.

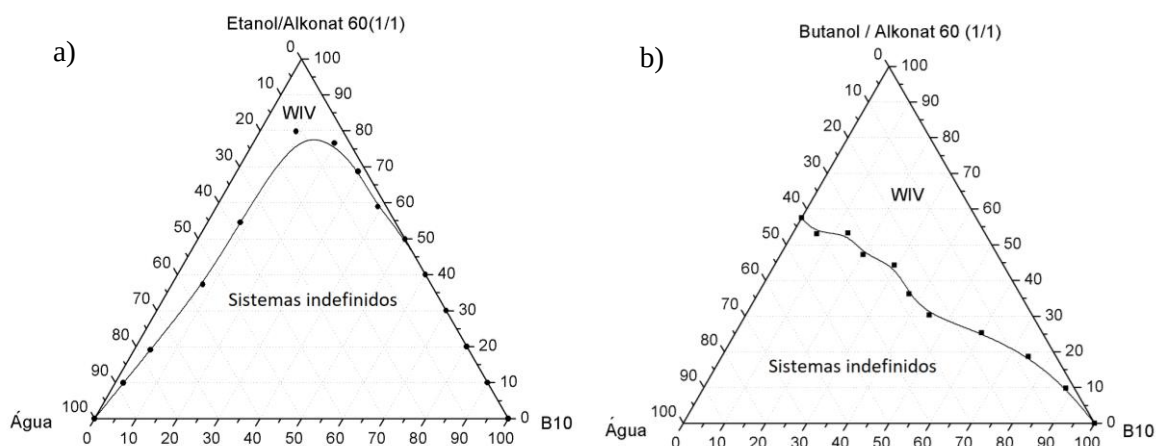


Fonte: Autor.

Comparando as Figuras 3 e 2 (b) observa-se que a diferença gerada pelo uso do biodiesel no sistema foi mínima, provocando apenas uma leve redução na formação de microemulsão na zona de interesse, não ocasionando grandes problemas no sistema. Logo, a utilização do biodiesel não traz prejuízos na obtenção do combustível microemulsionado.

Foram avaliadas as alterações ocasionadas pela adição de etanol e butanol como cotensoativos no sistema microemulsionado cujos diagramas pseudoternários encontram-se na Figura 4.

Figura 4. Diagramas de fases pseudoternários, para os sistemas: B10, água, ALKONAT 60 e cotensoativos (a) etanol, (b) butanol.



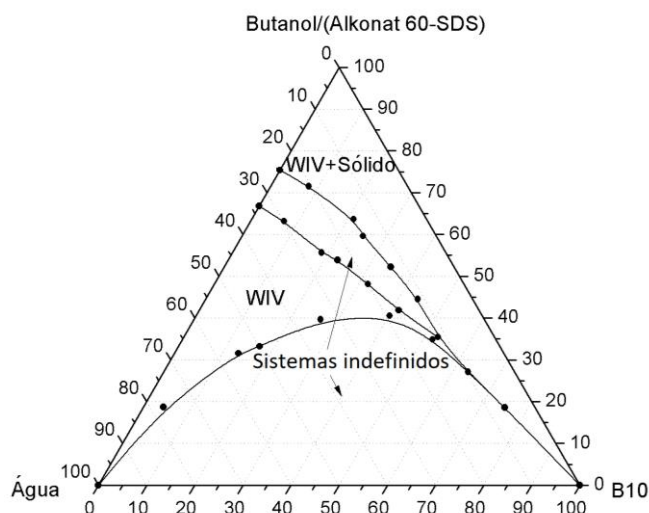
Fonte: Autor.

Analisando a Figura 4 (a), observa-se que o uso do etanol provocou a quebra da microemulsão em toda a zona de interesse, de modo que o sistema passou a ser formado em sua grande maioria por sistemas indefinidos. Isso se deu em razão do álcool etílico possuir grande afinidade com a água, fazendo-o interagir preferencialmente com as moléculas de água frente à formação de micelas, quebrando as mesmas e gerando diminuição na região de microemulsão. Logo, este sistema serviu para constatar que o uso do etanol como cotensoativo não apresenta resultados positivos na região de interesse para o sistema em estudo.

Adicionando-se o butanol (Figura 4 (b)) observa-se que, diferentemente do etanol, o butanol devido ao seu menor caráter polar, conseguiu ajudar na formação das micelas, prendendo-se entre as moléculas de tensoativo e fortalecendo a estrutura, o que gerou o aumento na área de microemulsão não só na região de interesse (A/O), mas também em todo o sistema.

Foi avaliada a influência da adição de um tensoativo iônico ao sistema apresentado na Figura 4 (b). O tensoativo iônico escolhido foi o SDS que foi utilizado em uma proporção de 1/1/1 e o diagrama pseudoternários obtido encontra-se na Figura 5.

Figura 5. Diagrama de fases pseudoternários para o sistema: B10, água e butanol/(ALKONAT 60 - SDS) C/T = 0,5 ou 1/1/1.



Fonte: Autor.

Analisando-se a Figura 5 pode-se ver que o uso do SDS levou a um deslocamento da microemulsão para a região rica em água, devido ao seu caráter aniônico. Assim como ocorreu no sistema com etanol, o SDS provocou o surgimento de uma região composta por microemulsão junto ao SDS não solubilizado que se depositou no fundo do tubo de ensaio.

Diante da análise dos diagramas, com base na obtenção da maior região de microemulsão A/O, foram escolhidos três sistemas de microemulsão para análise e mais duas amostras de referência, sendo uma de diesel puro e uma de B10. Os sistemas selecionados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos sistemas Diesel, B10, Micro 1, Micro 2 e Micro 3, usados nas análises.

Sistemas	Tensoativo(s)	Cotensoativo	Fase oleosa	Fase aquosa
Diesel	-	-	DIESEL	-
B10	-	-	B10	-
Micro 1	ALKONAT 60	-	B10	ÁGUA
Micro 2	ALKONAT 60	BUTANOL	B10	ÁGUA
Micro 3	ALKONAT 60/ SDS	BUTANOL	B10	ÁGUA

Fonte: Autor.

Todos os sistemas microemulsionados escolhidos foram preparados com proporções de 75% de fase óleo, 20% de cotensoativo/tensoativo e 5% de água, em massa.

A partir desses sistemas foram realizadas as análises físico-químicas cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Dados obtidos na caracterização físico-química.

Parâmetros		Combustíveis					
		ANP	Diesel	B10	Micro 1	Micro 2	Micro 3
Aspecto		Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Turvo e água livre presente
Cor		(1)	Marrom	Marrom	Marrom	Marrom	Marrom
Cor ASTM		máx. 3	< 3,0	3,0	2,5	3,0	< 3,0
Massa Específica a 20 °C, kg/m³		822,4 a 886	850,8	847,3	883,0	865,7	878,5
Ponto de fulgor, °C		mín. 38	68,0	66,0	-	42,0	-
Enxofre total, mg/kg		1800	1392	1448	920	710	6955
Destilação, °C	10% Recuperados	-	240,3	232,2	-	-	-
	50% Recuperados	245 a 310	312,2	306,0	-	-	-
	85% Recuperados	-	363,5	370,5	-	-	-
	90% Recuperados	-	378,2	385,0	-	-	-
	95% Recuperados	-	396,8	401,4	-	-	-
Estabilidade à oxidação, h		mín. 30	-	-	0,6	13,03	2,88
Estabilidade da microemulsão, h		mín. 48	-	-	Aprovado	Aprovado	Reprovado

(1) Coloração de amarelo a alaranjado, podendo apresentar-se ligeiramente alterado para a tonalidade marrom devido à coloração do biodiesel.

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 2 tem-se a observa-se que o diesel utilizado em todos os experimentos se trata de um diesel S1800 (com 1800 ppm de enxofre) e que atende a todas as normas avaliadas e estabelecidas pela ANP.

A adição do biodiesel ao sistema provocou um pequeno aumento no índice de enxofre total, no entanto, sabe-se que o biodiesel é um combustível isento de enxofre e como a variação foi menor que 5%, em relação ao valor apresentado pelo diesel, pode-se associar essa pequena variação a erros de medida do equipamento. De modo geral, a adição de biodiesel trouxe pontos positivos para o sistema, como a menor temperatura de destilação a 50% de recuperados, o menor ponto de fulgor e o fato da utilização de um combustível mais limpo.

A Micro 1 se mostrou como um combustível límpido, com teor de enxofre reduzido em relação ao B10, devido a menor quantidade de diesel no sistema, aproximadamente 67,5% da mistura, algo bastante positivo do ponto de vista ambiental. Tanto a massa específica quanto as colorações mantiveram-se dentro dos parâmetros estabelecidos, no entanto a Micro 1 apresentou problemas na realização do teste de ponto de fulgor, pois o ALKONAT 60 é formado por álcoois graxos que afetaram a queima do combustível de modo que o sensor do equipamento não conseguiu detectar a chama. No que se refere à estabilidade à oxidação, a Micro 1 foi reprovada no teste, não atendendo ao valor mínimo, o que implica em elevado potencial de degradação quando utilizado em motores. Sistemas com baixa estabilidade à oxidação geram entupimento de filtros, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível e corrosão de partes metálicas pela presença de água. Todavia, sua utilização ainda pode ser realizada após posterior estudo sobre a utilização de agentes estabilizantes.

Mesmo mantendo-se a proporcionalidade da quantidade de diesel no sistema observa-se uma grande redução no teor de enxofre na Micro 2, em razão do cotensoativo presente no sistema. Como já era esperado, o uso do cotensoativo também aumentou a estabilidade à oxidação, em decorrência da maior estabilidade das micelas. O sistema se apresentou límpido, com coloração dentro dos parâmetros assim como ponto de fulgor. O único parâmetro fora da faixa para a Micro 2 é a sua estabilidade à oxidação que se mostra abaixo do valor mínimo, no entanto, o estudo e uso de agentes antioxidantes pode ser uma saída plausível para esse sistema.

No caso da Micro 3 o sistema foi reprovado em praticamente todos os pontos, no entanto, já era algo esperado, tendo em vista que é um sistema formado por um ponto em uma região de WIV + sólido. O sistema se mostrou com aspecto turvo e com água livre presente, foi o único reprovado na estabilidade da microemulsão. Sua estabilidade à oxidação foi prejudicada pela adição do SDS, devido

seu caráter hidrofílico, e o seu teor de enxofre total se mostrou drasticamente alto, em decorrência do sulfato presente no SDS, tornando esse sistema desvantajoso e inviável.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos conclui-se que há um grau de etoxilação ideal para a obtenção de uma boa região de microemulsão do tipo A/O para os tensoativos avaliados e que a utilização de butanol como cotensoativo se mostra eficiente. A adição de biodiesel ao sistema não trouxe alterações significativas ao sistema mostrando a sua eficiência também nessas condições. A adição do tensoativo iônico alterou a região microemulsionada levando a um aumento da região O/A. A partir das análises físico-químicas para os sistemas selecionados utilizando o tensoativo ALKONAT 60 tem-se que tanto a microemulsão com a adição de butanol como a sem a adição de butanol apresentaram resultados positivos sendo a Micro 2 (composta por 20 % butanol/ALKONAT 60 com proporção 1/1, 75% de B10 e 5% de água) a mais favorável sendo possível a sua utilização em motores adicionando-se agentes oxidantes para melhorar a sua estabilidade oxidativa.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT), ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL).

Referências Bibliográficas

ABU-ZAID, M. Performance of single cylinder, direct injection diesel engine using water fuel emulsions. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 697-705, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Resolução nº50**. Brasília: ANP, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Resolução nº 30**. Brasília: ANP, 2016.

ARRUDA JÚNIOR, J.S. **Desenvolvimento de um método para redução do consumo de combustível no transporte rodoviário de cargas. Capacitação, aplicações de torque e telemetria para veículos pesados**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Transportes) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Assessoria de Comunicação Social. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 01 mar. 2018.

FERNANDES, M. R. **Formulação de novos combustíveis base diesel: avaliação de desempenho e emissões** - Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2011.

SILVA, Juliana Rodrigues de Melo. **Implicações Econômicas do Uso do Óleo Diesel no Setor de Transporte Rodoviário Brasileiro**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, D. C.; LUCAS, C. R. S.; JUVINIANO, H. B. M.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

TESFA, B.; MISHRA, R.; GU, F.; BALL, A. D. Water injection effects on the performance and emission characteristics of a CI engine operating with biodiesel. **Renewable Energy**, v. 37, p. 333-344, 2012.